

PCT/JP 2004/016785

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

05.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

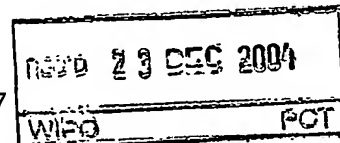
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 1 月    6 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 7 6 8 2 7  
Application Number:

[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 3 7 6 8 2 7 ]

出      願      人            横 浜 ゴ ム 株 式 会 社  
Applicant(s):

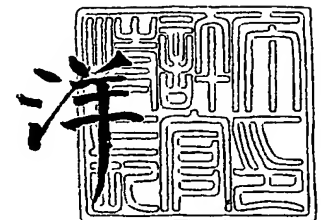


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月    9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 2 5 3 C

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P2003084  
【提出日】 平成15年11月 6日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08K 5/34  
C08K 5/3415

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内  
【氏名】 知野 圭介

【特許出願人】  
【識別番号】 000006714  
【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100080159  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 渡辺 望稔  
【電話番号】 3864-4498

【選任した代理人】  
【識別番号】 100090217  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 三和 晴子  
【電話番号】 3864-4498

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 006910  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9710081

## 【書類名】特許請求の範囲

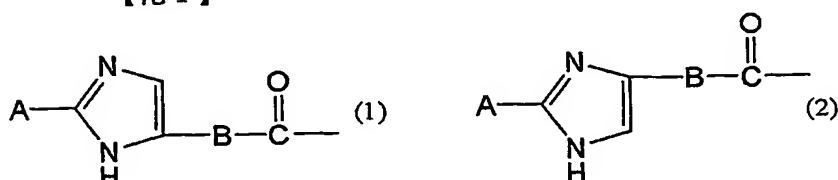
## 【請求項 1】

側鎖に、カルボニル含有基と、窒素原子上に水素原子を有し、アルキル基、アラルキル基、アリール基のいずれかを有するイミダゾール環とを有するエラストマー性ポリマーからなる熱可塑性エラストマー。

## 【請求項 2】

前記側鎖が下記式 (1) または (2) で表される構造を有する請求項 1 に記載の熱可塑性エラストマー。

## 【化 1】

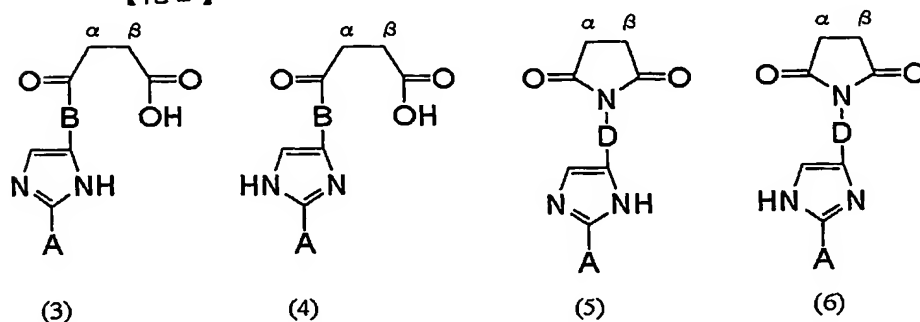


(式 (1) および (2) 中、A は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基であり、B は単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基である。)

## 【請求項 3】

前記側鎖が  $\alpha$  位または  $\beta$  位で主鎖に結合する、下記式 (3) ～ (6) のいずれかで表される構造を有する請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性エラストマー。

## 【化 2】



(式 (3) ～ (6) 中、A は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基であり、B および D はそれぞれ独立に単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基である。)

## 【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマーを含有する熱可塑性エラストマー組成物。

## 【請求項 5】

さらに、カーボンブラックまたはシリカを前記熱可塑性エラストマー 100 質量部に対して、1 ～ 200 質量部含有する請求項 4 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、温度変化により架橋形成および架橋解離を繰り返し再現しうる特性（以下、単に「リサイクル性」という場合がある。）を有する熱可塑性エラストマー組成物に関する。特に、優れたリサイクル性を保持し、機械的強度にも優れる熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境保護や省資源等の立場から、使用済み材料の再利用が望まれている。架橋ゴム（加硫ゴム）は、高分子物質と架橋剤（加硫剤）とが共有結合した安定な三次元網目構造を有し、非常に高い強度を示すが、強い共有結合による架橋のため再成形が難しい。一方、熱可塑性エラストマーは、物理的架橋を利用するものであり、予備成形等を含む煩雑な加硫・成形工程を必要とせず、加熱溶融により容易に成形加工することができる。

このような熱可塑性エラストマーの典型例としては、樹脂成分とゴム成分とを含み、常温では微結晶の樹脂成分が三次元網目構造の架橋点の役割を果たすハードセグメントとなり、ゴム成分（ソフトセグメント）の塑性変形を阻止し、昇温により樹脂成分の軟化または融解により塑性変形する熱可塑性エラストマーが知られている。しかし、このような熱可塑性エラストマーでは、樹脂成分を含んでいるためゴム弾性が低下しやすい。そのため、樹脂成分を含まずに熱可塑性が付与できる材料が求められている。

【0003】

かかる課題に対し、水素結合を形成しうる反応部位を有するエラストマーと、前記エラストマーの前記反応部位と水素結合を形成しうる反応部位を有する化合物とを含有するエラストマー組成物が、水素結合を利用して温度変化により架橋形成と架橋解離とを繰り返してできることが提案されている（特許文献1参照。）。

また、本発明者は、同様な効果が期待される、カルボニル基含有基と複素環アミン含有基とを側鎖に有するエラストマー性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性エラストマーを提案している（特許文献2参照。）。

さらに、上記課題を解決する別の技術として、側鎖にカルボニル基含有基と含窒素複素環含有基とを含み、含窒素複素環含有基がその環構成窒素に対して2位で直接に、または有機基を介して主鎖と結合している有機重合体および特定の金属元素を含む化合物を含有する金属含有有機重合材料が提案されている（特許文献3参照。）。

【0004】

これらのエラストマー（組成物）または金属含有有機重合材料は、変性を受けていないオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂の成形温度で十分に熔融流動性を示すことができ、低温では架橋形成による優れた破断強度等の機械的強度を有し、温度変化により架橋形成および架橋解離（軟化）を繰り返し再現できる。

このような特性を有する熱可塑性エラストマーは、その産業上の利用価値、および環境保護上の価値は極めて高く、さらに高い架橋強度が得られるとともに、架橋形成および架橋解離を繰り返しても物性変化のない、リサイクル性に優れた材料として期待されている。

【0005】

【特許文献1】特開平11-209524号公報

【特許文献2】特開2000-169527号公報

【特許文献3】特開平8-239583号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記特許文献1～3に記載されたエラストマー（組成物）および金属含

有有機重合材料は、充填剤等を配合しても組成物としての機械的強度、特に所定時間加重後に除重した際の圧縮永久歪が十分ではない場合がある。

特に、上記特許文献3に記載の金属含有有機重合材料は、それに含まれる上記有機重合体の主鎖にエラストマーを用いた場合、硬度が非常に低く、ゴム材としての使用等、弾性部材として使用するにはその特性に不十分な点がある。

#### 【0007】

このような課題を満たすものとしては、側鎖に、(i)カルボニル含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有するエラストマー性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性エラストマーが挙げられる(特開2000-169527号公報)。

該熱可塑性エラストマーは、リサイクル性に優れ、優れた破断強度等の機械的強度を発現することができ有用である。

#### 【0008】

しかし、近年の技術革新、材料等の最適化、製造工程の簡素化、短縮化等により、熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物に要求される物性、特徴等が高度化する現状においては、優れたリサイクル性を損なわず、機械的特性および圧縮永久歪等の物性がさらに改善された熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物が求められている。

#### 【0009】

したがって、本発明は、優れたリサイクル性を保持し、機械的特性および圧縮永久歪にも優れる熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

本発明者が鋭意検討した結果、以下の知見を得た。すなわち、熱可塑性エラストマーを構成するエラストマー性ポリマーの側鎖に導入される含窒素複素環を構成する窒素原子上の水素原子は、機械的強度を向上させるために存在させるのが好ましい。しかし、該水素原子は他の官能基と架橋形成する可能性があり、ゲル化しやすくなる。そこで、立体障害により水素原子の相互作用を抑制する目的で、該含窒素複素環上には、アルキル基、アラルキル基、アリール基をリサイクル性の保持のために存在させるのが好ましい。この知見に基づき、ゲル化を抑制することにより、優れたリサイクル性を確保し、なおかつ、熱可塑性エラストマーの機械的特性、圧縮永久歪等をも改善しうる含窒素複素環を見出し、本発明を完成させた。

このような目的は、以下に示す(a)～(e)の本発明によって達成される。

#### 【0011】

(a) 側鎖に、カルボニル含有基と、窒素原子上に水素原子を有し、アルキル基、アラルキル基、アリール基のいずれかを有するイミダゾール環とを有するエラストマー性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性エラストマー。

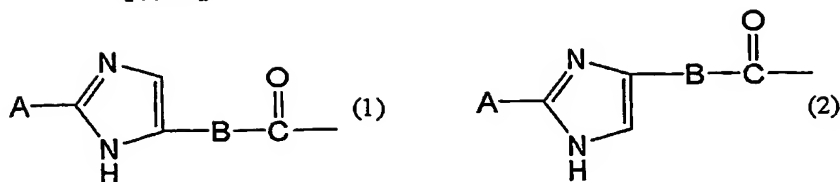
ここで、上記アルキル基等は、上記イミダゾール環の2、4または5位に結合しているのが好ましく、効果的に窒素原子上の水素原子を立体的に遮蔽することが可能なので、2位が特に好ましい。

なお、以下に説明する結合位置(「1～n位」)は、IUPAC命名法に基づくものである。

#### 【0012】

(b) 前記側鎖が下記式(1)または(2)で表される構造を有する上記(a)に記載の熱可塑性エラストマー。

## 【化3】

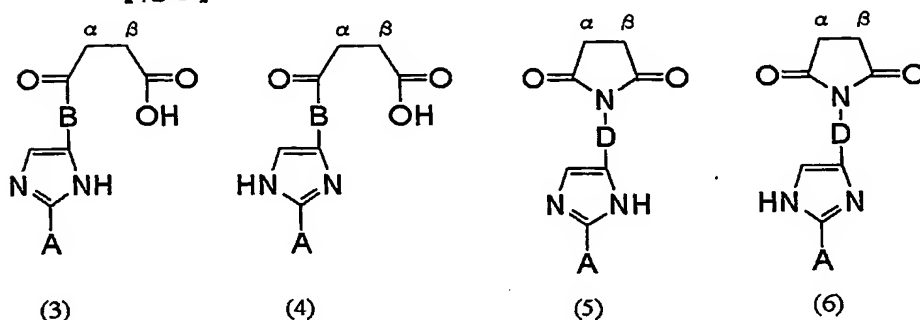


(式 (1) および (2) 中、Aは炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数6～20のアリール基であり、Bは単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基である。)

## 【0013】

(c) 前記側鎖が $\alpha$ 位または $\beta$ 位で主鎖に結合する、下記式(3)～(6)のいずれかで表される構造を有する上記(a)または(b)に記載の熱可塑性エラストマー。

## 【化4】



(式 (3)～(6) 中、Aは炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数6～20のアリール基であり、BおよびDはそれぞれ独立に単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基である。)

## 【0014】

(d) 上記(a)、(b)、(c)のいずれかに記載の熱可塑性エラストマーを含有する熱可塑性エラストマー組成物。

## 【0015】

(e) さらに、カーボンブラックまたはシリカを前記熱可塑性エラストマー100質量部に対して、1～200質量部含有する上記(d)に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明の熱可塑性エラストマーによれば、優れたリサイクル性を保持し、機械的強度、に優れ、さらには、圧縮永久歪にも優れる。

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物によれば、優れたリサイクル性を保持し、機械的強度に優れ、さらには、圧縮永久歪にも優れる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0017】

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明の第1の態様は、側鎖に、カルボニル含有基と、窒素原子上に水素原子を有し、アルキル基、アラルキル基、アリール基のいずれかの置換基を有するイミダゾール環とを有するエラストマー性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性エラストマーである。

## 【0018】

第1の態様の熱可塑性エラストマーは、側鎖に特定のイミダゾール環を有する。このイミダゾール環を構成する窒素原子上の水素原子は、後述するように、機械的強度を向上させるために存在することが好ましいが、他の官能基と架橋形成する可能性があり、ゲル化

が起こりやすくなるという特性をも有する。そこで、発明者は検討したところ上記イミダゾール環にアルキル基、アラルキル基、アリール基のいずれかを導入すると、好ましくはこれらをイミダゾール環の2、4または5位に導入すると、イミダゾール環を構成する窒素原子上の水素原子を立体的に遮蔽し、架橋を起こりにくくできるため、ゲル化を抑制できることを見出した。したがって、このような特定のイミダゾール環を有する本発明の熱可塑性エラストマーは、ゲル化の抑制によりリサイクル性が確保でき、なおかつ熱可塑性エラストマーの機械的特性、圧縮永久歪等にも優れる熱可塑性エラストマーを得ることができる。

#### 【0019】

上記アルキル基、アラルキル基およびアリール基は、それぞれ特に限定されないが、入手容易で、かつ主鎖ポリマー（エラストマー性ポリマー）に対する相溶性を妨げることなく、大きすぎる立体障害によりイミダゾール環上の水素原子が関与する水素結合の形成を阻害しすぎないという理由から、炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～20アラルキル基、炭素数6～20のアリール基が好ましい。

具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、ドデシル基、ステアリル基等の直鎖状のアルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、1-メチルブチル基、1-メチルヘブチル基、2-エチルヘキシル基等の分岐状のアルキル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；フェニル基、トリル基（o-、m-、p-）、ジメチルフェニル基、メシチル基等のアリール基が例示される。これらはそれぞれ別に置換基を有していてもよい。

これらの中でも、イミダゾール環を構成する窒素原子上の水素原子を水素結合可能性を残したまま効果的に遮蔽できる点で、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基が特に好ましい。

上記アルキル基、アラルキル基およびアリール基は、イミダゾール環の2、4、5位のいずれかに導入されることが好ましく、中でも2位に導入されると、効果的に窒素原子上の水素原子を立体的に遮蔽することが可能なのでより好ましい。

#### 【0020】

本発明の熱可塑性エラストマーは、上記特定のイミダゾール環が直接または有機基を介して主鎖に導入されるが、好ましくは有機基を介して主鎖に導入される。

上記イミダゾール環は、4位または5位で主鎖であるエラストマー性ポリマーと直接または有機基を介して結合しているのが好ましい。同一側鎖にカルボニル基とイミダゾール環を有していても、イミダゾール環の窒素原子とカルボキシ基との距離が離れているため、分子内での水素結合が形成されにくく、分子間水素結合およびイオン結合の形成による架橋強度（組成物としたときの引張強度）の向上が期待でき、また、架橋密度が向上する。特に、5位で結合していることが好ましい。

上記イミダゾール環の結合位置を選択することにより、上記熱可塑性エラストマーは、該熱可塑性エラストマー同士の分子間で、水素結合、イオン結合等による架橋が形成されやすく、機械的強度、圧縮永久歪に優れる。

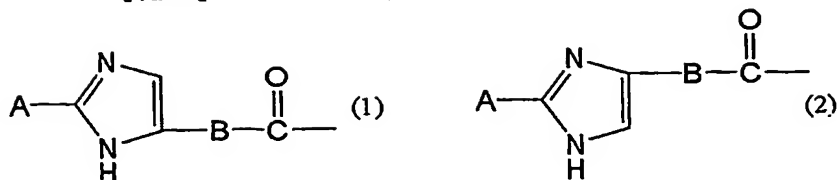
#### 【0021】

また、上記熱可塑性エラストマーは、上記カルボニル含有基および上記イミダゾール環が、互いに独立の側鎖として主鎖に導入されていてもよく、また、上記カルボニル含有基と上記イミダゾール環とが互いに異なる基を介して1つの側鎖に結合し主鎖に導入されていてもよい。

上記カルボニル含有基および上記イミダゾール環が、下記式（1）または（2）で表される1つの側鎖として上記主鎖に導入されるのが好ましい。

#### 【0022】

## 【化5】



(式(1)および(2)中、Aは炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数6～20のアリール基であり、Bは単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基である。)

## 【0023】

ここで置換基Aは、具体的には、上記の炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数6～20のアリール基である。

置換基Bは、単結合；酸素原子、窒素原子もしくはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基であり、具体的には、例えば、単結合；酸素原子、イオウ原子またはアミノ基NR' (R'は水素原子または炭素数1～10のアルキル基)；これらの原子等を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基またはアラルキレン基；これらの原子等を末端に有する、炭素数1～20のアルキレンエーテル基(アルキレンオキシ基、例えば、 $-O-CH_2CH_2-$ 基)、アルキレンアミノ基(例えば、 $-NH-CH_2CH_2-$ 基等)またはアルキレンチオエーテル基(アルキレンチオ基、例えば、 $-S-CH_2CH_2-$ 基)；これらの原子等を末端に有する、炭素数1～20のアラルキレンエーテル基(アラルキレンオキシ基)、アラルキレンアミノ基またはアラルキレンチオエーテル基；等が挙げられる。

## 【0024】

ここで、上記アミノ基NR'の炭素数1～10のアルキル基としては、異性体を含む、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

上記置換基Bの酸素原子、イオウ原子およびアミノ基、ならびに、酸素原子、窒素原子またはイオウ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレンエーテルまたはアラルキレンエーテル基等の酸素原子、窒素原子およびイオウ原子は、隣接するカルボニル基と組み合わせられ共役系のエステル基、アミド基、イミド基、チオエステル基等を形成することが好ましい。

## 【0025】

また、上記置換基Bは、上記したもののうち、共役系を形成する、酸素原子、イオウ原子またはアミノ基；これらを末端に有する、炭素数1～20のアルキレンエーテル基、アルキレンアミノ基またはアルキレンチオエーテル基であることが好ましく、アミノ基(NH)、アルキレンアミノ基( $-NH-CH_2-$ 基、 $-NH-CH_2CH_2-$ 基、 $-NH-CH_2CH_2CH_2-$ 基)、アルキレンエーテル基( $-O-CH_2-$ 基、 $-O-CH_2CH_2-$ 基、 $-O-CH_2CH_2CH_2-$ 基)であることが特に好ましい。

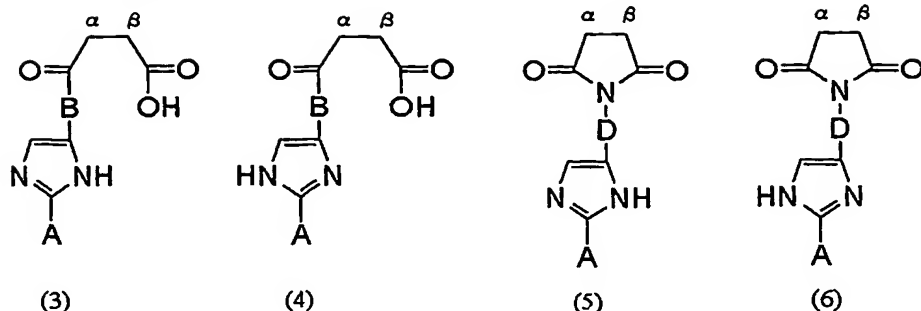
## 【0026】

上記カルボニル含有基と上記イミダゾール環は、下記式(3)～(6)のいずれかで表される1つの側鎖として、その $\alpha$ 位または $\beta$ 位で上記ポリマー主鎖に導入されることがより好ましい。

## 【0027】



【化 6】



(式 (3) ~ (6) 中、A は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基であり、B および D はそれぞれ独立に単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基である。)

## 【0028】

ここで、置換基 A は上記式 (1) の置換基 A と基本的に同様であり、置換基 B および D はそれぞれ独立に、上記式 (1) の置換基 B と基本的に同様である。

## 【0029】

本発明の熱可塑性エラストマーは、天然高分子または合成高分子のエラストマー性ポリマーの側鎖にカルボニル含有基とイミダゾール環を有する。

ここで本発明において、上記「側鎖」とは、エラストマー性ポリマーの側鎖および末端をいう。また、上記「側鎖にカルボニル含有基とイミダゾール環を有する」とは、エラストマー性ポリマーの主鎖を形成する原子（通常、炭素）に、カルボニル含有基とイミダゾール環が化学的に安定な結合（共有結合）をしていることを意味する。

## 【0030】

上記熱可塑性エラストマーの主鎖となるエラストマー性ポリマーは、一般的に公知の天然高分子または合成高分子であって、そのガラス転移点が室温（25℃）以下のポリマー、すなわちエラストマーであれば特に限定されない。

このようなエラストマー性ポリマーとしては、具体的には、例えば、天然ゴム（NR）、イソプレングム（IR）、ブタジエングム（BR）、1,2-ブタジエングム、スチレン-ブタジエングム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエングム（NBR）、クロロプレングム（CR）、ブチルゴム（IIR）、エチレン-プロピレンジエングム（EPDM）等のジエン系ゴムおよびこれらの水素添加物；エチレン-プロピレングム（EPM）、エチレン-ブテンゴム（EBM）、クロロスルホン化ポリエチレングム、アクリルゴム、フッ素ゴム、ポリエチレングム、ポリプロピレングム等のオレフィン系ゴム、エピクロロヒドリングム、多硫化ゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム等が挙げられる。

## 【0031】

また、上記エラストマー性ポリマーは、樹脂成分を含むエラストマー性ポリマー（熱可塑性エラストマー性ポリマー）であってもよく、その具体例としては、水添されていてもよいポリスチレン系エラストマー性ポリマー（SBS、SIS、SEBS等）、ポリオレフィン系エラストマー性ポリマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー性ポリマー、ポリウレタン系エラストマー性ポリマー、ポリエステル系エラストマー性ポリマー、ポリアミド系エラストマー性ポリマー、フッ素系エラストマー性ポリマー、シリコーン系エラストマー性ポリマー等が挙げられる。

## 【0032】

さらに、上記エラストマー性ポリマーは、液状または固体状であってもよく、その分子量は特に限定されず、本発明の組成物が用いられる用途、本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）に要求される物性等に応じて適宜選択することができる。

本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）を加熱（脱架橋）した時の流動性を重視する場合は、上記エラストマー性ポリマーは液状であることが好ましく、例えば、イソプレン

ゴム、ブタジエンゴム等のジエン系ゴムでは、重量平均分子量が1,000~100,000であることが好ましく、1,000~50,000程度であることが特に好ましい。

一方、本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）の強度を重視する場合は、上記エラストマー性ポリマーは固体状であることが好ましく、例えば、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等のジエン系ゴムでは、重量平均分子量が100,000以上であることが好ましく、500,000~1,500,000程度であることが特に好ましい。

本発明において、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（Gel permeation chromatography（GPC））により測定した重量平均分子量（ポリスチレン換算）である。測定にはテトラヒドロフラン（THF）を溶媒として用いる。

#### 【0033】

本発明においては、上記エラストマー性ポリマーを2種以上混合して用いることができる。この場合の各エラストマー性ポリマー同士の混合比は、本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）が用いられる用途、本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

また、上記エラストマー性ポリマーのガラス転移点は、上述したように25℃以下であることが好ましく、該エラストマー性ポリマーが2以上のガラス転移点を有する場合または2種以上の該エラストマー性ポリマーを混合して用いる場合は、ガラス転移点の少なくとも1つは25℃以下であることが好ましい。上記エラストマー性ポリマーのガラス転移点がこの範囲であれば、得られる本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）からなる成形物が室温でゴム状弾性を示すため好ましい。

本発明において、ガラス転移点は示差走査熱量測定（DSC-Differential Scanning Calorimetry）により測定したガラス転移点である。昇温速度は10℃/minにする。

#### 【0034】

このようなエラストマー性ポリマーは、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、1,2-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、エチレン-プロピレンジエンゴム（EPDM）、ブチルゴム（IIR）等のジエン系ゴム；エチレン-プロピレンゴム（EPM）、エチレン-ブテンゴム（EBM）等のオレフィン系ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-アクリル酸エチル共重合体（EEA）、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）、その水素化（水添）物（SEBS）、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体（SEPS）、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SIS）およびスチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体（SIBS）であることが、ガラス転移点が25℃以下であり、得られる本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）からなる成形物が室温でゴム状弾性を示すため好ましい。また、ジエン系ゴムを用いると後述する無水マレイン酸等での変性が容易であり、オレフィン系ゴムを用いると組成物が架橋した時の引張強度が向上し、二重結合が存在しないため組成物の劣化が抑制される。

#### 【0035】

本発明においては、上記スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の水素化物（SEBS）、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体（SEPS）、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SIS）およびスチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体（SIBS）の結合スチレン量、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）の結合アクリロニトリル量、水添エラストマー性ポリマー等の水添率等は、特に限定されず、本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）が用いられる用途、本発明の熱可塑性エラストマー（組成物）に要求される物性等に応じて任意の比率に調整することができる。

また、上記熱可塑性エラストマーの主鎖として、エチレン-プロピレンジエンゴム（

EPDM)、エチレン-プロピレンゴム (EPM)、エチレン-ブテンゴム (EBM)、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体 (EEA)、スチレン-ブタジエーン-スチレンブロック共重合体 (SBS) およびその水素化物 (SEBS) を用いる場合、そのエチレン含有量は、好ましくは10~80mol%であり、より好ましくは40~60mol%である。エチレン含有量がこの範囲であれば、熱可塑性エラストマー (組成物) としての圧縮永久歪、機械的強度に優れるため好ましい。

#### 【0036】

上記熱可塑性エラストマーは、上記エラストマー性ポリマーの側鎖にカルボニル含有基を有する。

上記カルボニル含有基は、カルボニル基を含むものであれば特に限定されず、その具体例としては、アミド、エステル、イミド、カルボキシ基、カルボニル基等が挙げられる。このような基を導入しうる化合物は特に限定されず、その具体例としては、ケトン、カルボン酸およびその誘導体等が挙げられる。

カルボン酸としては、例えば、飽和または不飽和の炭化水素基を有する有機酸が挙げられ、該炭化水素基は、脂肪族、脂環族、芳香族等のいずれであってもよい。また、カルボン酸誘導体としては、具体的には、例えば、カルボン酸無水物、アミノ酸、チオカルボン酸 (メルカプト基含有カルボン酸)、エステル、アミノ酸、ケトン、アミド類、イミド類、ジカルボン酸およびそのモノエステル等が挙げられる。

#### 【0037】

カルボン酸およびその誘導体等としては、具体的には、例えば、マロン酸、マレイン酸、スクシン酸、グルタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、p-フェニレンジ酢酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-アミノ安息香酸、メルカプト酢酸等のカルボン酸および置換基含有するこれらのカルボン酸；無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物；マレイン酸エステル、マロン酸エステル、コハク酸エステル、グルタル酸エステル、酢酸エチル等の脂肪族エステル；フタル酸エステル、イソフタル酸エステル、テレフタル酸エステル、エチル-m-アミノベンゾエート、メチル-p-ヒドロキシベンゾエート等の芳香族エステル；キノン、アントラキノン、ナフトキノンのケトン；グリシン、チロシン、ビシン、アラニン、バリン、ロイシン、セリン、スレオニン、リシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、システイン、メチオニン、プロリン、N-(p-アミノベンゾイル)-β-アラニン等のアミノ酸；マレインアミド、マレインアミド酸 (マレインモノアミド)、コハク酸モノアミド、5-ヒドロキシバレリアミド、N-アセチルエタノールアミン、N, N'-ヘキサメチレンビス (アセトアミド)、マロンアミド、シクロセリン、4-アセトアミドフェノール、p-アセトアミド安息香酸等のアミド類；マレインイミド、スクシンイミド等のイミド類等が挙げられる。

これらのうち、カルボニル基 (カルボニル含有基) を導入しうる化合物として、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸等の環状酸無水物であることが好ましく、無水マレイン酸であることが特に好ましい。

#### 【0038】

上記熱可塑性エラストマーに有する上記カルボニル含有基と上記イミダゾール環との割合は特に限定されず、2:1 (上記式 (5) および (6) のイミド構造等の場合は1:1) であると相補的な相互作用を形成しやすくなり、また、容易に製造できるため好ましい。

#### 【0039】

上記カルボニル含有基と上記イミダゾール環を有する側鎖は、主鎖部分100mol%に対して、0.1~50mol%の割合 (導入率) で導入されていることが好ましく、0.5~30mol%の割合で導入されていることがより好ましい。

0.1mol%未満では架橋時の引張強度が十分でない場合があり、50mol%を超えると架橋密度が高くなりゴム弾性が失われる場合がある。すなわち、導入率が上記した

範囲内であれば、上記熱可塑性エラストマーの側鎖同士の相互作用によって、分子間で効率良く架橋が形成されるため、組成物としたときに、架橋時の引張強度が非常に高く、リサイクル性に優れるため好ましい。

上記導入率は、上記カルボニル含有基と上記イミダゾール環が独立に導入されている場合には、該カルボニル含有基と該イミダゾール環との割合に従って、両基を一組として考えればよく、何れかが過剰の場合は、多い方を基準として考えればよい。

また、上記導入率は、例えば、主鎖部分がエチレン-プロピレンゴム (EPM) である場合には、エチレンおよびプロピレンモノマー単位100ユニット当たり、側鎖部分の導入されたモノマーが、0.1~50ユニットである。

#### 【0040】

本発明の熱可塑性エラストマーは、そのガラス転移点が25℃以下であることが好ましく、該熱可塑性エラストマーが2以上のガラス転移点を有する場合または2種以上のエラストマーを併用する場合は、ガラス転移点の少なくとも1つは25℃以下であることが好ましい。上記熱可塑性エラストマーのガラス転移点がこの範囲であれば、得られる本発明の組成物からなる成形物が室温でゴム状弾性を示すため好ましい。

#### 【0041】

上記熱可塑性エラストマーの製造方法は特に限定されず、通常の方法を選択することができる。

上記熱可塑性エラストマーのうち、上記カルボニル含有基と上記イミダゾール環を同一側鎖に有するものは、例えば、上記エラストマー性ポリマーを上記カルボニル含有基で変性させたエラストマー (カルボニル含有基変性エラストマー) を、上記イミダゾール環を導入しうる化合物と反応させることにより得られる。

具体的には、ブタジエンゴム等のジエン系ゴム、エチレン-プロピレンゴム (EPM) 等のオレフィン系ゴム、例えば、プロピレン等の $\alpha$ -オレフィンと、無水マレイン酸もしくはメルカプト酢酸を含むトルエン溶液とを、室温または加熱下、過氧化物等のラジカル開始剤の存在下または非存在下、窒素雰囲気下または空気中で反応させてカルボニル含有基変性エラストマーを合成し、該カルボニル含有基変性エラストマーと上記イミダゾール環を導入しうる化合物とを反応させることにより得られる。

#### 【0042】

ここで、上記イミダゾール環を導入しうる化合物とは、イミダゾール環そのものであってもよく、無水マレイン酸等のカルボニル含有基と反応する置換基 (例えば、水酸基、チオール基、アミノ基等) を有するイミダゾール環であってもよい。

また、上記イミダゾール環を導入しうる化合物は、上記カルボニル含有基変性エラストマーのカルボニル含有基の一部または全量と反応させればよい。一部とは、カルボニル含有基100mol%に対して1mol%以上であることが好ましく、50mol%以上であることがより好ましく、80mol%以上であることが特に好ましい。この範囲であれば、上記イミダゾール環を導入した効果が発現し、架橋時の引張強度がより高くなるため好ましい。リサイクル性、圧縮永久歪、引張強度に優れる観点から、カルボニル含有基の全量 (100mol%) を上記イミダゾール環を導入しうる化合物と反応させることが特に好ましい。

#### 【0043】

上記カルボニル含有基変性エラストマーとしては、市販品を使用することもでき、具体的には、例えば、LIR-403 (クラレ (株) 製)、LIR-410A (クラレ (株) 試作品) 等の無水マレイン酸変性イソプレンゴム; LIR-410 (クラレ (株) 製) 等の変性イソプレンゴム; クライナック110、221、231 (ポリサー (株) 製) 等のカルボキシ変性ニトリルゴム; CPIB (日石化学 (株) 製)、HRPIB (日石化学 (株) ラボ試作品) 等のカルボキシ変性ポリブテン; ニュクレル (三井デュポンポリケミカル (株) 製)、ユカロン (三菱化学 (株) 製)、タフマーM (例えば、MA8510、三井化学 (株) 製) 等の無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンゴム; タフマーM (例えば、MH7020、三井化学 (株) 製) 等の無水マレイン酸変性エチレン-ブテンゴム、

アドテックスシリーズ（無水マレイン酸変性EVA、無水マレイン酸変性EMA、日本ポリオレフィン（株）製）、HPRシリーズ（無水マレイン酸変性EEA、無水マレイン酸変性EVA、三井・ジュポンポリオレフィン（株）製）、ボンドファストシリーズ（無水マレイン酸変性EMA、住友化学（株）製）、デュミランシリーズ（無水マレイン酸変性EVOH、武田薬品工業（株）製）、ボンダイ（無水マレイン酸変性EEA、アトフィナ（株）製）、タフテック（無水マレイン酸変性SEBS、M1943、旭化成（株）製）、クレイトン（無水マレイン酸変性SEBS、FG1901X、クレイトンポリマー（株）製）、タフブレン（無水マレイン酸変性SBS、912、旭化成（株）製）、セプトン（無水マレイン酸変性SEPS、クラレ（株））、レクスパール（無水マレイン酸変性EEA、ET-182G、224M、234M、日本ポリオレフィン（株）製）、アウローレン（無水マレイン酸変性EEA、200S、250S、日本製紙ケミカル（株））等の無水マレイン酸変性ポリエチレン；アドマー（例えば、QB550、LF128等、三井化学（株）製）等の無水マレイン酸変性ポリプロピレン；等を挙げることができる。

#### 【0044】

また、上記カルボニル含有基と上記イミダゾール環を導入しうる化合物同士を反応させた後、上記エラストマー性ポリマーの側鎖に導入してもよい。

#### 【0045】

上記カルボニル含有基と上記イミダゾール環を、それぞれ独立して側鎖に有する熱可塑性エラストマーを製造する場合には、上記カルボニル含有基を含むモノマーと上記イミダゾール環を含むモノマーとを共重合させて、上記熱可塑性エラストマーを直接製造してもよく、あらかじめ重合等により主鎖（エラストマー性ポリマー）を形成し、次いで、上記カルボニル含有基および上記イミダゾール環を導入しうる化合物でグラフト変性してもよい。

このような製造方法においては、上記熱可塑性エラストマーの側鎖の各基は、独立に結合しているか、または互いに結合したものであるかは、NMR、IRスペクトル等の通常用いられる分析手段により確認することができる。

#### 【0046】

上記熱可塑性エラストマーは、上記の製造方法でも、まず、上記カルボニル含有基を導入したカルボニル含有基変性エラストマーを合成し、次に、上記イミダゾール環を導入しうる化合物と反応させて上記イミダゾール環を導入する方法が好ましく、特に、環状酸無水物を側鎖に有するエラストマー性ポリマーと、上記イミダゾール環を導入しうる化合物とを、該イミダゾール環を導入しうる化合物が環状酸無水物基と化学結合（例えば共有結合、イオン結合）しうる温度にて反応させることにより、カルボニル含有基とイミダゾール環を上記エラストマー性ポリマーの主鎖に導入（環状酸無水物基は開環する）させることが好ましい。

なお、上記熱可塑性エラストマーの製造に関して、具体的な点については、特開2000-169527号公報に記載されている。

#### 【0047】

側鎖に、カルボニル含有基と、窒素原子上に水素原子を有するイミダゾール環を両具するエラストマーは、水素結合時に該カルボニル含有基がアクセプターになり、イミダゾール環を構成する窒素原子上の水素原子がドナーとなり得るので、サーモトロピカルな水素結合性の架橋構造を形成し、常温（使用）時の架橋と、加熱時の脱架橋流動化を繰返し再現することができるだけでなく、上記側鎖を有するエラストマーは極めて容易に、かつ使用に耐えうる高温まで安定な水素結合を形成してゴムとして実用しうる十分なゴム特性を発現し、一方高温加熱時には優れた流動性を示す。そしてこのような熱可塑性エラストマーは、拘束相を形成するための熱可塑性樹脂を含ませる必要がなく、従来汎用されている熱可塑性エラストマーに比べてエラストマー本来の特性を十分に発現することが可能である。また、上記イミダゾール環の2位にアルキル基、アラルキル基、アリアル基のいずれかを導入することによって、イミダゾール環を構成する窒素原子上の水素原子を立体的に遮蔽し、永久架橋を起こりにくくするため、ゲル化を抑制することができる。したがって

、このような特定のイミダゾール環を有する本発明の熱可塑性エラストマーは、ゲル化の抑制によりリサイクル性を確保し、なおかつ、熱可塑性エラストマーの機械的特性、圧縮永久歪等にも優れる熱可塑性エラストマーを得ることができる。

#### 【0048】

本発明の第2態様は、上記第1の態様の熱可塑性エラストマーを含有する熱可塑性エラストマー組成物である。本発明の熱可塑性エラストマー組成物（以下、単に「本発明の組成物」という。）において、熱可塑性エラストマーは、1種単独で含有されても2種以上を含有されてもよい。2種以上を含有する場合の各熱可塑性エラストマーの混合比は、本発明の組成物が用いられる用途、本発明の組成物に要求される物性等に応じて任意の比率とすることができる。

#### 【0049】

本発明の組成物は、上記第1の態様の熱可塑性エラストマーの他に、さらに、補強剤としてカーボンブラックおよび／またはシリカを含有するのが好ましい。

カーボンブラックの含量（カーボンブラック単独で用いる場合）は、上記熱可塑性エラストマー100質量部に対して、1～200質量部であり、好ましくは10～100質量部であり、より好ましくは20～80質量部である。

該カーボンブラックの種類は、用途に応じて適宜選択される。一般に、カーボンブラックは粒子径に基づいて、ハードカーボンとソフトカーボンとに分類される。ソフトカーボンはゴムに対する補強性が低く、ハードカーボンはゴムに対する補強性が強い。本発明では、特に、補強性の強いハードカーボンを用いるのが好ましい。

#### 【0050】

シリカは、特に限定されず、例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、溶融シリカ、けいそう土等が挙げられ、その含量（シリカ単独で用いる場合）は上記熱可塑性エラストマー100質量部に対して、1～200質量部であり、好ましくは10～100質量部であり、より好ましくは20～80質量部である。このなかでも、沈降シリカが好ましい。

補強剤としてシリカを用いる場合には、シランカップリング剤を併用できる。シランカップリング剤としては、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド（Si69）、ビス（トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド（Si75）、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0051】

カーボンブラックおよびシリカを併用する場合の含量（カーボンブラックおよびシリカの合計量）は、上記熱可塑性エラストマー100質量部に対して、1～200質量部であり、好ましくは10～100質量部であり、より好ましくは20～80質量部である。

#### 【0052】

本発明の組成物は、必要に応じて、本発明の目的を損わない範囲で、本発明の熱可塑性エラストマー以外のポリマー、カーボンブラックおよびシリカ以外の補強剤（充填剤）、老化防止剤、酸化防止剤、顔料（染料）、可塑剤、揺変性付与剤、紫外線吸収剤、難燃剤、溶剤、界面活性剤（レベリング剤を含む）、分散剤、脱水剤、防錆剤、接着付与剤、帯電防止剤、フィラー等の各種添加剤等を含有することができる。

これらの各種添加剤等は、一般に用いられるものを使用することができ、以下に具体的に、その一部を例示するが、これら例示したものに限られない。

#### 【0053】

本発明の熱可塑性エラストマー以外のポリマーは、上記した理由と同様にガラス転移温度が25℃以下のポリマーであることが好ましく、特に本発明の熱可塑性エラストマーの主鎖として用いるもののうちの何れかであることが好ましい。より好ましくは、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、1,2-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、エチレン-プロピレンゴム（EPM）、エチレン-ブテンゴム（EBM）であり、特に、IIR、E

PM、EBMの不飽和結合を有さないポリマーまたは不飽和結合の少ないポリマー（例えば、EPDM）を用いることが好ましい。また、水素結合可能な部位を有するポリマーを用いることも好ましく、例えば、ポリエステル、ポリラクトン、ポリアミド等が挙げられる。

また、本発明の組成物において、本発明の熱可塑性エラストマー以外のポリマーは、1種または2種以上を含有させてもよく、該ポリマーの含有量は、上記本発明の熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1～100質量部であることが好ましく、1～50質量部であることがより好ましい。

#### 【0054】

老化防止剤としては、具体的には、例えば、ヒンダードフェノール系、脂肪族および芳香族のヒンダードアミン系等の化合物が挙げられる。

酸化防止剤としては、具体的には、例えば、ブチルヒドロキシトルエン（BHT）、ブチルヒドロキシアニソール（BHA）等が挙げられる。

顔料としては、具体的には、例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトボン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等の無機顔料、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料等の有機顔料等が挙げられる。

#### 【0055】

可塑剤としては、具体的には、例えば、安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、アジピン酸、セバチン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、クエン酸等の誘導体をはじめ、ポリエステル、ポリエーテル、エポキシ系等が挙げられる。

揺変性付与剤としては、具体的には、例えば、ベントン、無水ケイ酸、ケイ酸誘導体、尿素誘導体等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、具体的には、例えば、2-ヒドロキシベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸エステル系等が挙げられる。

難燃剤としては、具体的には、例えば、TCP等のリン系、塩素化パラフィン、パークロールペンタシクロデカン等のハロゲン系、酸化アンチモン等のアンチモン系、水酸化アルミニウム等が挙げられる。

#### 【0056】

溶剤としては、具体的には、例えば、ヘキサン、トルエン等の炭化水素系；テトラクロロメタン等のハロゲン化炭化水素系；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系；酢酸エチル等のエステル系；等が挙げられる。

界面活性剤（レベリング剤）としては、具体的には、例えば、ポリブチルアクリレート、ポリジメチルシロキサン、変性シリコン化合物、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。

脱水剤としては、具体的には、例えば、ビニルシラン等が挙げられる。

#### 【0057】

防錆剤としては、具体的には、例えば、ジンクホスフェート、タンニン酸誘導体、リン酸エステル、塩基性スルホン酸塩、各種防錆顔料等が挙げられる。

接着付与剤としては、例えば、公知のシランカップリング剤、アルコキシシリル基を有するシラン化合物、チタンカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤等が挙げられる。より具体的には、例えば、トリメトキシビニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

帯電防止剤としては、一般的に、第4級アンモニウム塩、あるいはポリグリコールやエチレンオキシド誘導体等の親水性化合物が挙げられる。

#### 【0058】

また、上記可塑剤の含有量は、上記本発明の熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1～50質量部であることが好ましく、1～30質量部であることがより好ましい。その他の添加剤である老化防止剤、酸化防止剤、顔料、揺変性付与剤、紫外線吸収剤



、難燃剤、溶剤、界面活性剤（レベリング剤）、脱水剤、防錆剤、接着付与剤もしくは帯電防止剤の含有量は、それぞれ、0.1～10質量部であることが好ましく、1～5質量部であることがより好ましい。

#### 【0059】

本発明の熱可塑性エラストマーは自己架橋できるものもあるが、必要に応じて、本発明の目的を損わない範囲で、架橋剤、架橋助剤、架橋促進剤、架橋遅延剤等を併用することもできる。

#### 【0060】

加硫剤としては、イオウ系、有機過酸化物系、金属酸化物系、フェノール樹脂、キノンジオキシム等の加硫剤が挙げられる。

イオウ系加硫剤としては、例えば、粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフォリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等が挙げられる。

有機過酸化物系の加硫剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジ（パーオキシルベンゾエート）等が挙げられる。

その他として、酸化マグネシウム、リサージ、*p*-キノンジオキシム、テトラクロロ-*p*-ベンゾキノン、*p*-ジベンゾイルキノンジオキシム、ポリ-*p*-ジニトロソベンゼン、メチレンジアニリン等が挙げられる。

#### 【0061】

加硫助剤としては、アセチル酸、プロピオン酸、ブタン酸、ステアリン酸、アクリル酸、マレイン酸等の脂肪酸；アセチル酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、ブタン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、マレイン酸亜鉛等の脂肪酸亜鉛等が挙げられる。

加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジスルフィド（TMTD）、テトラエチルチウラムジスルフィド（TETD）等のチウラム系；ヘキサメチレンテトラミン等のアルデヒド・アンモニア系；ジフェニルグアニジン等のグアニジン系；ジベンゾチアジルジサルファイド（DM）等のチアゾール系；シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアミド等のスルフェンアミド系；等が挙げられる。さらにアルキルフェノール樹脂やそのハロゲン化物等を用いることもできる。

加硫遅延剤としては、例えば、無水フタル酸、安息香酸、サリチル酸、アセチルサリチル酸等の有機酸；*N*-ニトロソジフェニルアミン、*N*-ニトロソフェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、*N*-ニトロソトリメチル-ジヒドロキノリンの重合体等のニトロソ化合物；トリクロルメラニン等のハロゲン化物；2-メルカプトベンツイミダゾール；サントガードPVI等が挙げられる。

これら加硫剤等の含量は、上記熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましく、1～10質量部がより好ましい。

#### 【0062】

本発明の組成物は、上記本発明の熱可塑性エラストマーに、必要に応じて上記添加剤等を添加し、公知の方法を用いることにより製造することができる。

具体的には、上記本発明の熱可塑性エラストマーと、必要に応じて上記添加剤等とを、混練機（例えば、ロール、ニーダー、万能攪拌機、二軸混練押出機、バンバリーミキサー等）を用いて混練することにより製造する方法等が例示される。

#### 【0063】

本発明の組成物を（架橋剤により）永久架橋させる場合の硬化条件は、配合する各種成分等に応じて適宜選択することができ、特に限定されない。例えば、130～200℃の温度で、5～30分で硬化させる硬化条件が好ましい。

#### 【0064】

本発明の組成物は、約80～300℃に加熱することにより三次元の架橋結合（架橋構造）が解離して軟化し、流動性が付与される。これは、分子間または分子内で形成されて



いる側鎖同士の相互作用が弱まるためであると考えられる。

#### 【0065】

本発明の組成物は、例えば、ゴム弾性を活用して種々のゴム用途に使用することができる。またホットメルト接着剤として、またはこれに含ませる添加剤として使用すると、耐熱性およびリサイクル性を向上させることができるので好ましい。特に自動車周り等に好適に用いることができる。

#### 【0066】

上記自動車周りとしては、具体的には、例えば、タイヤのトレッド、カーカス、サイドウォール、インナーライナー、アンダートレッド、ベルト部等のタイヤ各部；外装のラジエータグリル、サイドモール、ガーニッシュ（ピラー、リア、カウルトップ）、エアロパーツ（エアダム、スポイラー）、ホイールカバー、ウェザーストリップ、カウベルトグリル、エアアウトレット・ルーバー、エアスクープ、フードバルジ、換気口部品、防触対策部品（オーバーフェンダー、サイドシールパネル、モール（ウインドー、フード、ドアベルト））、マーク類；ドア、ライト、ワイパーのウェザーストリップ、グラスラン、グラスランチャンネル等の内装窓枠用部品；エアダクトホース、ラジエーターホース、ブレーキホース；クランクシャフトシール、バルブステムシール、ヘッドカバーガスケット、A/Tオイルクーラーホース、ミッションオイルシール、P/Sホース、P/Sオイルシール等の潤滑油系部品；燃料ホース、エミッションコントロールホース、インレットフィルターホース、タイヤフラム類等の燃料系部品；エンジンマウント、インタンクポンプマウント等の防振用部品；CVJブーツ、ラック&ピニオンブーツ等のブーツ類；A/Cホース、A/Cシール等のエアコンデショニング用部品；タイミングベルト、補機用ベルト等のベルト部品；ウインドシールドシーラー、ビニルプラスチックゾルシーラー、嫌気性シーラー、ボディシーラー、スポットウェルドシーラー等のシーラー類；等が挙げられる。

#### 【0067】

また、ゴムの改質剤として、例えば流れ防止剤として、室温でコールドフローを起こす樹脂あるいはゴムに含ませると、押出し時の流れやコールドフローを防止することができる。

さらに、本発明の組成物は、機械的強度等に優れるため、タイヤ、ホース、ベルト、チューブ、シート、防振ゴム、ローラー、ライニング、ゴム引布、シール材、手袋、防眩材、医療用ゴム（シリンジガスケット、チューブ、カテーテル）、ガスケット（家電用、建築用）、アスファルト改質剤、ホットメルト接着剤、ブーツ類、グリップ類、玩具、靴、サンダル、キーパッド、ギア、ペットボトルキャブライナー等の用途に特に好適に用いることができる。

#### 【0068】

本発明の組成物は、優れたリサイクル性を保持し、圧縮永久歪に優れる。また、上記特性に加え、機械的強度にも優れる。

そのため、本発明の組成物は、上記用途のうち、これらの特性とリサイクル性が要求される場合に特に好適に用いられる。

#### 【実施例】

#### 【0069】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

（実施例1～4、比較例1～6）

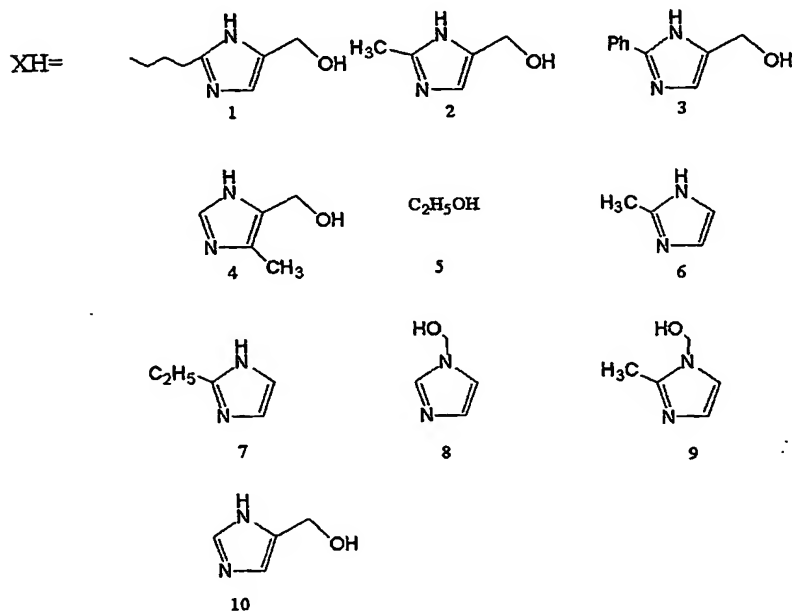
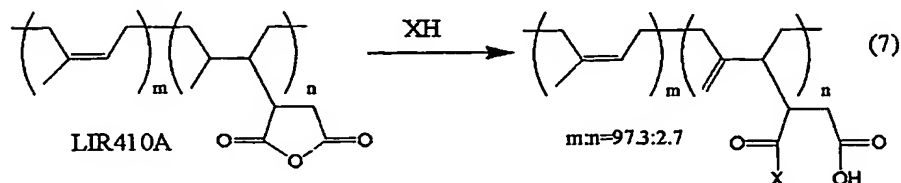
無水マレイン酸変性率2.7mol%の液状化イソプレンゴム（LIR-410A、クラレ（株）製）20g（無水マレイン酸骨格10.29mmol）に、下記の式（7）に示した種々の化合物（化合物1～10）を、主鎖に導入された無水マレイン酸に対して、等量（10.29mmol）添加し、ナスフラスコ中に投入し、オイルバス中でメカニカルスターラーを用いて攪拌し、下記第1表に示す反応条件で反応させた。

反応物として得られた熱可塑性エラストマーは、NMRおよびIRにより、その構造を確認した。

上記で得られた実施例 1～4 および比較例 1～6 の熱可塑性エラストマーの、反応状態、粘度およびリサイクル性を下記の評価方法で評価し、その結果を下記第 1 表に示す。

【0070】

【化 7】



【0071】

【表 1】

第1表

	化合物	反応温度	反応時間	状態	粘度上昇	リサイクル性
実施例1	1	180℃	1時間	○	◎	○
実施例2	2	180℃	1時間	○	◎	○
実施例3	3	180℃	1時間	○	◎	○
実施例4	4	180℃	1時間	△	◎	○
比較例1	5	100℃	1時間	◎	×	○
比較例2	6	150℃	1時間	◎	×	○
比較例3	7	150℃	1時間	◎	×	○
比較例4	8	180℃	1時間	◎	△	○
比較例5	9	180℃	1時間	◎	△	○
比較例6	10	180℃	1時間	×	◎	○

【0072】

&lt;状態&gt;

実施例 1～4 および比較例 1～6 の熱可塑性エラストマーの合成（混練）中の状態を、目視にて観察し、均一に混練されているものを「◎」、ほぼ均一に混練されているものを「○」、一部ゲル化しているがほぼ均一に混練されているものを「△」とし、ゲル化し均一に混練されないものを「×」とする。

本発明においては、均一に混練されるのが好ましく、製造上、特に問題が生じない「△」以上であるのが好ましい。

【0073】

&lt;粘度&gt;

実施例 1～4 および比較例 1～6 の熱可塑性エラストマーの製造前後の粘度変化を観察した。すなわち、無水マレイン酸変性イソプレンゴム (LIR-4104) に化合物 1～10 を添加したときの粘度 (25℃) と、これらを反応させた後の粘度 (25℃) を混練状態から目視で判断した。反応後の混練物 (熱可塑性エラストマー) の粘度上昇の程度により、以下の評価とした。液状のまま (架橋密度低い) であれば「×」、粘度上昇が低いときは「△」、粘度上昇が高い (架橋密度高い) ときは「○」、粘度上昇が非常に高いときは「◎」とした。本発明においては、製造後に、水素結合が形成されることから、粘度が上昇するのが好ましく、「○」以上がより好ましい。

#### 【0074】

＜リサイクル性の評価＞

リサイクル性の評価は、上記各熱可塑性エラストマーを 120℃ で 10 分間加熱して流動性が確認できた場合「○」とした。

#### 【0075】

(実施例 5～10、比較例 7, 8)

無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体 (EPM) (DSM (株) 社製、試作品、エチレン含有量 60 mol %、無水マレイン酸変性率 0.8 mol %、重量平均分子量 90000) 120 g (無水マレイン酸骨格 26.9 mmol) または、無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体 (EPM) (TX-1024、三井化学 (株) 製、無水マレイン酸変性率 1.0 質量%) 120 g (無水マレイン酸骨格 1.22 mmol) に、上記式 (7) に示す化合物 1～3 または、3-アミノトリアゾール (日本カーバイド (株) 製) (いずれも無水マレイン酸に対して等モル量)、老化防止剤 (ノクラック 6 C、大内新興化学 (株) 製) を下記第 2 表に示す質量部で混合し、ニーダーにて 170℃ で 30～35 分間加熱攪拌した。

反応物として得られた熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物は、NMR および IR により、その構造を確認した。

後述する測定方法により、得られた各熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物の硬度の測定、引張試験、圧縮永久歪およびリサイクル性の測定を行った。その結果を下記第 2 表に示す。

#### 【0076】

【表 2】

第2表

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例7	比較例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例8
マレイン化EPM(DSM)	120	120	120	120	120	120	120	120	120
マレイン化EPM(TX-1024)						120	120	120	120
老化防止剤(6C)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2				1.08
3-アミノトリアゾール					0.75				
化合物1	3.0					1.44	2.23		
化合物2		4.7						1.98	
化合物3			4.2						
JIS-A硬度	55	56	56	54	54	70	69	68	69
M <sub>50</sub> (MPa)	0.87	0.88	0.98	0.8	0.8	1.72	1.74	1.74	1.51
M <sub>100</sub> (MPa)	1.22	1.21	1.43	1.1	1.1	1.86	1.86	1.87	1.62
M <sub>200</sub> (MPa)	1.72	1.66	2.08	1.45	1.45	2.00	1.97	1.99	1.72
M <sub>300</sub> (MPa)	2.28	2.17	2.74	1.79	1.79	2.28	2.22	2.24	1.89
M <sub>400</sub> (MPa)	2.92	2.78	3.47	2.17	2.17	2.62	2.52	2.57	2.27
T <sub>B</sub> (MPa)	3.23	3.49	3.91	2.65	2.65	3.44	3.35	3.76	2.75
E <sub>B</sub> (%)	452	544	467	554	554	718	735	867	754
圧縮永久歪 (%)	83	89	88	92	92	86	91	92	94
リサイクル性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

## 【0077】

## &lt;JIS-A硬度&gt;

得られた熱可塑性エラストマー組成物を200℃で10分間プレス成形した後、厚さ2 cm×縦15 cm×横15 cmの平板サンプルを作製した。得られた平板サンプルを3枚重ね、200℃で20分間熱プレスし、JIS K6253に準拠して、JIS-A硬度を測定した。

## 【0078】

## &lt;圧縮永久歪み (C-Set) &gt;

上記各熱可塑性エラストマー組成物について、200℃で10分間熱プレスし厚さ2 mm

mのシートを作製後、該シートを7枚重ね合わせて200℃で20分間熱プレスし、円筒状のサンプル（直径29×厚さ12.5mm）を作製した。

この円筒状サンプルを、専用治具で25%圧縮し、70℃で22時間放置した後の圧縮永久歪みをJIS K6262に準じて測定した。

#### 【0079】

##### <引張試験>

上記各熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物を180℃で10分間熱プレスし、2mm厚のシートを作製した。

このシートから3号ダンベル状の試験片を打ち抜き、引張速度500mm/分での引張試験をJIS K6251に準拠して行い、50%モジュラス ( $M_{50}$ ) [MPa]、100%モジュラス ( $M_{100}$ ) [MPa]、200%モジュラス ( $M_{200}$ ) [MPa]、300%モジュラス ( $M_{300}$ ) [MPa]、400%モジュラス ( $M_{400}$ ) [MPa]、破断強度 ( $T_B$ ) [MPa]、および、破断伸び ( $E_B$ ) [%] を室温にて測定した。

#### 【0080】

##### <リサイクル性>

上記各熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物について、200℃で10分間熱プレスし、2mm厚のシートを作製後、このシートを細かく切断して再度プレス成形し、継ぎ目のない一体化したシートが作製できる回数で評価した。

10回以上作製できたものを「○」、8回以上10回未満作製できたものを「△」とした。

#### 【0081】

上記第1表より、実施例1～4の熱可塑性エラストマーは、イミダゾール環に水素原子を有していても、ゲル化を抑制でき、アルキル基、アラルキル基、アリール基のいずれかを2位に持つイミダゾール環を有する熱可塑性エラストマー（実施例1～3）は、十分にゲル化を抑制できた。しかし、イミダゾール環にアルキル基、アラルキル基、アリール基のいずれも有さない比較例6の熱可塑性エラストマーはゲル化した。また、実施例1～4の熱可塑性エラストマーは粘度上昇が非常に高かったが、含窒素複素環を有さない比較例1の熱可塑性エラストマーでは、粘度上昇が低かった。また、比較例2、3では含窒素複素環が水酸基を有さないので、主鎖に導入された無水マレイン酸と反応せず、粘度上昇は見られなかった。また、イミダゾール環を構成する窒素原子上に水素原子を有さない比較例4、5の熱可塑性エラストマーは粘度上昇が低かった。この結果は、水素結合率の影響によるものと考えられる。なお、実施例1～4および比較例1～6の熱可塑性エラストマーは優れたリサイクル性を保持していた。

また、上記第2表に示すように、化合物1～3のいずれかを含有する熱可塑性エラストマー（実施例5～7）および熱可塑性エラストマー組成物（実施例8～10）は、アミノトリアゾールを含有する熱可塑性エラストマー（比較例7）および熱可塑性エラストマー組成物（比較例8）と比較して、引張試験におけるモジュラス、破断強度および破断伸びに特に優れることが分かった。また、圧縮永久歪およびリサイクル性に優れ、硬度も同等であることが分かった。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】優れたリサイクル性を保持し、機械的強度にも優れ、さらには、圧縮永久歪にも優れる熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】側鎖に、カルボニル含有基と、窒素原子上に水素原子を有し、アルキル基、アラルキル基、アリール基のいずれかを有するイミダゾール環とを有するエラストマー性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性エラストマーおよびそれを含有する熱可塑性エラストマー組成物。

【選択図】なし

特願 2003-376827

出願人履歴情報

識別番号 [000006714]

1. 変更年月日	1990年 8月 7日
[変更理由]	新規登録
住所	東京都港区新橋5丁目36番11号
氏名	横浜ゴム株式会社